

STATEMENT OF RELEVANCE

JP 52-47369 discloses a polishing composition that is an aqueous slurry in which a polishing agent is dispersed, and depending on a material of a film formed on a surface being polished of the wafer, an appropriate one is selected from various polishing agents. Among them, a polishing agent made of silica such as colloidal silica and fumed silica is generally used.



特 許 願

後記号なし 昭和 50 年 10 月 8 日

特許庁長官 齋藤英雄 殿

1. 発明の名称

半導体材料の研磨方法

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・ダコタアベニュー7番

氏名 ジョージ・ウォレス・シアーズ・ジュニア

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケットストリート1007番

名称 イー・アイ・デュボン・ド・ネモアース・アンド・コンパニー

代表者 シルビア・ゴスツォーニー

国籍 アメリカ合衆国

4. 代理人

住所 東京都千代田区麹町3丁目2番地(相互第一ビル)

〒102 電話 (261) 2022

氏名 (6256) 山 下 白

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 52-47369

④3公開日 昭52.(1977) 4 15

②1特願昭 50-121748

②2出願日 昭50.(1975) 10. 8

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6521 57
5821 46

⑤2日本分類

99B1A04
74 K02

⑤1 Int.Cl²

H01L 21/304
C09k 3/14

識別
記号

明 細 書

1. 発明の名称 半導体材料の研磨方法

2. 特許請求の範囲

約1/1~1/2.5の間のpHを有し且つそのシリカ粒子(この粒子は約2.5~約600m²/gの比表面積を有する)を化学的に結合したアルミニウム原子で未被覆粒子表面上の硅素原子100個当りアルミニウム原子約1~約50個の表面被覆となるように被覆せしめてあり、しかも約2~約50重量%のシリカ濃度を有するような変性処理されたコロイド状シリカゾルを研磨剤として使用することを特徴とする、シリコンまたはゲルマニウム半導体材料を高度の表面仕上げ状態に研磨する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は単結晶性シリコンおよびゲルマニウムの半導体物質の研磨法に関する。

シリコンおよびゲルマニウム半導体装置の製造においては、シリコンまたはゲルマニウム支持結晶表面上の高度に研磨された鏡像仕上げが、

高品質生成物の達成にあつて重要である。多くの研磨剤、化学的エッチング剤およびそれらの組合せが必要な表面仕上げを達成しようという試みにおいて使用されている。

例えば、米国特許第3,328,141号明細書は、本質的にはシリコンに対する研磨剤(例えば二酸化硅素粉末)および少くとも約10のpHを保証するような無のアルカリ性化合物より成る組成物を使用して、研磨用組成物中の懸濁剤として使用される水の存在下に結晶性シリコンを迅速に研磨する方法を開示している。最速研磨速度および表面特性は、約10.5~約12.5の範囲内のpH値で得られると云われている。

米国特許第3,170,273号明細書は、2~5.0%のシリカ濃度を有するシリカゾルおよび2~100重量%のシリカ濃度を有するシリカゾルを、シリコンおよびゲルマニウム結晶および種々のその他の半導体物質を高度の平滑度で研磨するために使用することを開示している。これらのゾルおよびゲルの最終的粒子サイズは5~

200ミリミクロン範囲である。

シリカ粉末に關すると同様に、コロイド状シリカゾルに關してはその研磨速度がpHの増加と共に上昇することが発見されている。しかし、1.05~1.10以上のpH値では、シリカは解重合してアルカリ硅酸塩となりpHを低下させる。従つて、1.10およびそれ以上のpH値におけるコロイド状シリカゾルを使用する半導体物質の研磨法の必要性が存在している。

ある種の変性コロイド状シリカゾルの使用によつて、ほとんどまたは全く解重合を伴うことなくシリコンおよびゲルマニウム半導体物質を1.1またはそれ以上のpHで迅速に研磨して高度に研磨された表面を得られることが発見された。

具体的には、約1.1~1.25の間のpHを有し且つ未被覆粒子表面上の硅素(シリコン)原子100個当りアルミニウム原子約1~約50個の表面被覆を与えるようにシリカ粒子を化学的に結合されたアルミニウム原子で被覆せしめ

変性コロイド状シリカゾルでシリコンおよびゲルマニウム半導体物質を研磨することからなる方法によつて、高度の表面仕上げ状態まで前記半導体物質を研磨できることが発見された。本発明の方法に使用される変性コロイド状シリカゾルは約2~約50重量%のシリカ濃度を有しており且つそのシリカ粒子は約25~約600 m^2/g の比表面積を有している。

本発明方法に使用される変性シリカゾルは米国特許第2,892,797号明細書に記載されている。これらのコロイド状シリカゾルは、未被覆シリカ粒子表面上の硅素原子100個当りアルミニウム原子約1~約50個の表面被覆を表面上に与えるように化学的に結合したアルミニウム原子で被覆されたコロイド状シリカ粒子より構成されている。未被覆粒子表面上の硅素原子100個に対して、被覆シリカ粒子表面上の5~40個のアルミニウム原子の表面被覆が好ましい。15~25個のアルミニウム原子の被覆が最も好ましい。

変性コロイドシリカゾル中に存在するアルミニウムの量は通常の分析技術により決定することができる。未被覆コロイド状シリカ粒子の表面上の硅素原子の量は次の関係式から計算することができる。

硅素原子数 = 0.08 × シリカの比表面積 (m^2/g) の数値

この関係式、ゾルの硅素濃度および変性ゾル中に存在するアルミニウムの量から、表面被覆を計算することができる。例えば、 m^2/g で表わした表面積の数値が100であり且つ硅素対アルミニウムのモル比が100:4である場合には、その表面被覆は50%となる。すなわち表面硅素原子の50%が有効に被覆されている。

任意のシリカゾルを処理して部分的にまたは完全に化学的に結合したアルミニウムでコーティングされた粒子表面を有するコロイド状シリカゾルを得ることができる。一般に、本発明の方法で使用するために被覆されるべきシリカゾルは約2~約50重量%のシリカ濃度を有しており、且つこのゾルの粒子は約25~約600

m^2/g 好ましくは約50~約300 m^2/g 、そして最も好ましくは約75~約200 m^2/g の比表面積を有している。比表面積は当業上では周知の方法例えば窒素吸着によつて決定することができる。

例えばアルミン酸ナトリウム、カリウム、またはテトラメチルアンモニウムのようなアルミニウムはアルカリ性溶液中の未被覆シリカゾルに加えることができる。アルミン酸ナトリウムは、本発明の方法に使用される変性ゾルの製造のための好ましい被覆剤である。アルミン酸ナトリウムを使用する場合には、ある場合には、アルミン酸塩溶液を加える前にシリカゾルを脱イオン化する必要がある。

変性ゾルの保存安定性は一部はゾルの総ナトリウム含量に依存する。そして総固体分含量および結合アルミニウムによる表面被覆程度はその他の限定要因である。一般に、変性ゾルが直ちに使用されず、使用前に2~3ヶ月程度保存される場合には、比表面積8を有する変性ゾルに

対する最大ナトリウム濃度は経験式

$$S = 1490N - 344$$

〔式中Nはゾル/l当りのナトリウムイオンのモル数でありそしてSは ml (粒子表面)/ ml (ゾル)で表わされている〕により与えられる。

このアルミン酸塩(アルミネート)溶液は任意の濃度を有しうるが、しかしその溶液が非常に濃厚な場合には、ゾル中に局部的に望ましくない程高い金属イオン濃度を生ぜしめることなしにゾルに添加することは機械的に困難となる。高濃度に希釈された溶液は、生成物が不当に希薄になるのを防止するために普通は除外される。7~22重量%のアルミネート処理剤を含有する溶液が好ましい。

シリカゾル粒子とアルミネートとの表面反応は、局部的に濃厚化せしめることなしに緊密且つ瞬間的混合を達成させるために当業上既知の任意の方法で混合することによつて達成される。適当な混合としては、遠心ポンプ、タービンポンプまたはワーリングブレンダーの使用により

得られるものがあげられる。

ゾルに加えられるアルミネート処理剤の量は注意して制御されなくてはならない。所望の処理を達成するに十分な量のアルミネートが使用されるべきである。過剰の量は使用されるべきではない。さもないとこのゾルは不純物としてアルミネートを含有するかまたは系中に沈澱を生ぜしめることさえありうる。

表面反応は常温で行いうる。しかしながら約85~100℃で約30分~約2時間加熱した変性ゾルは一層大なる安定性を示す。

本発明の方法に使用される変性シリカゾルは製造時約11~12.5そして好ましくは約11.8~12.3のpH範囲を有している。一般にゾルのpHは保存中に徐々に下降して数週間に0.2~0.5 pH単位を失なう。しかし、このゾルは例えばNaOHの添加によつて再び12~12.5のpHにアルカリ性化して、安定性および研磨有効性を保持させることができる。この変性ゾルの比表面積は出発原料の未変性ゾルと同じ範囲の値にわたつ

て変動するが約75~200 ml/g が最も好ましい。

前述のように、本発明の方法に使用される変性シリカゾルは約2~約50重量%のシリカ濃度を有しうる。低シリカ濃度ではそれだけ長い研磨時間が必要とされ、一万40~50%のシリカ濃度においては使用中それからの水の蒸発(これは研磨表面でのゾルのゲル化を生じうる)を防止するための予備配慮が必要である。当業者にとってはこの目的に必要な予備配慮は周知であろう。本発明の方法に使用するための変性ゾル中の好ましいシリカ濃度範囲は約5~30重量%である。

シリコンおよびゲルマニウムから半導体物質を製造するにあつては、物質の単結晶質バーをダイヤモンドチップのこぎりでウエフアーに切断する。この半導体ウエフアーの予備研磨は、当業上では周知の種々の方法のいずれかで達成することができる。例えば、最初の研磨は粗大な研磨剤例えば2~20ミクロンのアルミナまたはガーネットを使用して行うことができる。

次の研磨は、かなり種々の材料、研磨工程(エッチングを伴うかまたは伴わない)および時間長さで達成することができる。これら予備段階は、必要な研磨時間の総量をそれらが減少させる限りにおいてのみ望ましい。十分な時間が費されるならば、ウエフアーの表面は本明細書に前記した変性コロイド状シリカゾルの使用によつて最初の粗な表面から高度にまで研磨することができる。適当な研磨装置としてはいわゆる市販のボウルフイード(bowl-feed)ポリッシャーならびにその他の商業的に使用されているかまたは改良された研磨用またはラッピング用機械があげられる。

シリコンまたはゲルマニウムウエフアーの最終的研磨が本発明方法によつて達成される場合、研磨ホイールの圧および速度および研磨時間は広い範囲にわたつて変動しうる。一般に研磨時間は高度の表面仕上がりを得るに必要な時間であり、そして圧および速度は半導体物質に悪作用を与えないようなものである。

本発明の方法はいかなる操作理論によつても限定されるものではないが、コロイド状シリカゾルによるシリコンまたはゲルマニウム半導体の最終的研磨は主たる化学的作用と従的な機械的作用を包含すると考えられる。例えば、シリコン半導体に関しては、その化学的作用は半導体表面上でのシリコンのシリケートへの酸化を包含すると信じられている。酸化の速度はゾルのpHの増加と共に増大し、 $11.5 \sim 12.5$ のpH値が研磨に対して最も効果的のようである。コロイド状シリカは機械的磨耗剤およびシリケートに対する清浄剤（スカベンジャー）の両者として作用すると考えられている。この後者の能力においては、コロイド状シリカは「くもり」（ヘイズ）の形でシリコン表面にシリケートが沈着するのを減少させると信じられている。通常のコロイド状シリカおよび微細シリカ粉末は 12 のpHでは解重合してシリケートとなり、それによりそのpHを約 11 まで低下させ、そして研磨剤中のシリケート濃度を上昇させる。

より数mm下に設けられるようにおかれ、そしてローターハウジングを通してそしてこれまた液体の表面より下に位置されているパツフルプレートに向つて液体を強制的に上方向に送るように調整された。アルミン酸ナトリウムの溶液の導入のための給送チューブをその出口端をタービンハウジングのすぐ下にくるようにして設置してアルミン酸ナトリウムがコロイド状シリカとほとんど瞬間的に混合するようにした。アルミン酸ナトリウム溶液は、 72 重量%の NaAlO_2 を含有する工業用アルミン酸ナトリウム 0.3kg を 3.2kg の水に溶解させることによつて製造された。次いでこの溶液を、約 $0.125\text{l}/\text{秒}$ でタービンミキサーを全速力で操作しつつ給送チューブを通してポンプで汲み入れた。得られた生成物は、 11.7 のpHを有しそして固成分 3.5% を含有する安定なゾルであり、そのシリカ粒子はアルミン酸イオンで 19.5% の程度に被覆されていた。

直径 2.5cm のシリコンウエフアーを、最初に

本発明方法の有利な効果はいくつもある。高いpHは高い研磨速度を与え、そして変性コロイド状シリカゾルの一層大なる安定性は結果的に高度の清浄化および低いくもりを与える。

予めpH^(1,2)に調整した通常のコロイド状シリカゾルで研磨した場合、半導体からの表面物質の除去速度は前記した困難さの故に毎時 0.05mm を超えることはまれである。

本発明の方法を次の実施例により説明するがしかしこれらに限定されるものではない。

例 1

580l のステンレススチールタンクに、その粒子が $132\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有するような SiO_2 524 重量%を含有するシリカゾル 404kg を仕込んだ。このゾルを、 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ の重量比が 230 となるまで水酸化ナトリウムを使用して安定化させた。次いでこのゾルを 171kg の水で希釈した。 51cm の直径を有するローターを有し且つ 10000rpm で操作できるタービンミキサーを設け、その際ローターが液体表面

$10 \sim 15$ ミクロンの粒子サイズを有するアルミナそしてその後でダイヤモンドペーストおよび潤滑剤を使用して、そして軟質フェルト製研磨用パッドおよびウエフアーマウント用の 4 枚のプラテンを有する標準研磨装置を使用して研磨した。このウエフアーを清浄化しそして次いで前以つて NaOH 溶液でpH 12 までそしてその固成分含量が $10 \sim 12$ 重量%となるまで希釈した前記のゾルで研磨した。この研磨用プラテンは 150rpm の回転速度で操作されそしてウエフアーマウント用プラテンは、ウエフアーの表面に $4509/\text{cm}^2$ の圧を与えつつ 50rpm の速度で作動した。この研磨は 60°C の表面温度で遂行され、その間変性シリカゾルは $9.5\text{ml}/\text{分}$ の流速で研磨パッド上にゾルを滴下させるようにウエフアーに適用された。平均してウエフアー当り毎時 1.50 ミクロンの研磨または除去速度が達成されたが、一方同一技術を使用した未変性コロイド状シリカゾルの場合には、ウエフアー当り毎時 50 ミクロンの除去速度しか達成され

なかつた。変性ゾルで研磨されたウエフアーは高度の表面仕上がりを示した。

例 2

75ℓ容のプラスチックタンクに、52g重量の SiO_2 を含有するシリカゾル40kgを仕込んだ。このシリカの粒子は 130nm/g の比表面積を有していた。このゾルを21.3kgの水で希釈した。例1に記載したと同様のタービンミキサーおよび給送チューブを使用して、400gの工業用アルミン酸ナトリウムを1600ℓの水に溶解させることにより製造したアルミン酸ナトリウム溶液をミキサーを全速で操作しつつ導入した。

得られた生成物は、30%固体分を含有しそして10%の程度までアルミネートで被覆されたシリカ粒子を有する安定なゾルであつた。この変性ゾルのpHは製造時12.0であつた。

この変性ゾルを等重量の水で希釈しそして例1に記載したと同様の装置を使用してシリコンウエフアーを研磨した。シリコンの除去速度は

毎時75ミクロンであり、そしてそのウエフアーの研磨表面は高度の仕上がりを示した。

特許出願人 イー・アイ・デュボン・ド・ネモアース・アンド・カンパニー

代理人 井理士 山下 白

5. 添付書類の目録

明 細 書	1 通
図 面	1 通
上 中 書 (優先権主張宣言)	1 通
委任状及び法人国籍証明書並びにそれらの訳文	各 1 通
優先権主張の爲の第1国出願証明書 (但し原明細書添付) 及びその訳文 1 件	各 1 通
願 書 副 本	1 通

不明

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.